

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 661.882'022-14 : (544.015.4 + 544.032.4)

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ОБЪЕМЕ И НА ПОВЕРХНОСТИ ДИОКСИДА
ТИТАНА ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ

© 2022 г. Е. А. Соснов^{а,*}, А. Ю. Шевкина^а, А. А. Малков^а, А. А. Малыгин^а

^а Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Россия

* e-mail: sosnov@lti-gti.ru

Поступила в редакцию 02.03.2021 г.

После доработки 01.07.2021 г.

Принята к публикации 12.07.2021 г.

С использованием РФА (рентгенофазовый анализ), АСМ (атомно-силовая микроскопия) и ЭСДО (электронная спектроскопия диффузного отражения) исследованы фазовые превращения, протекающие в процессе термообработки диоксидов титана марки P25 Degussa и АК-1, синтезированного гидролизом тетрахлорида титана (анатазной модификации). Показано, что разделение спектров ЭСДО на составляющие, описываемые распределением Ферми–Дирака, позволяет выявить координационное состояние атомов на поверхности материалов. Определено соотношение, позволяющее на основании спектроскопических данных (ЭСДО) оценить площадь, занимаемую анатазо- и рутилоподобными координационными полиэдрами в составе двухфазных титаноксидных систем. Установлено, что изменению фазового состава диоксида титана, фиксируемому методом РФА, предшествует изменение координационного состояния поверхностных полиэдров, определяемое из спектров диффузного отражения. Причем изменение координации титаноксидных структур происходит на 100–200°C раньше фиксации фазового перехода. Предложены механизмы протекания фазовых переходов анатаз/рутил в одно- и двухфазной титаноксидных системах.

Ключевые слова: фазовые превращения, методы РФА, АСМ и ЭСДО, диоксид титана, термообработка

DOI: 10.31857/S004445372201023X

Как известно диоксид титана находит широкое применение как в крупнотоннажных производствах, например, в качестве пигмента, так и во многих высокотехнологичных отраслях от фотогальваники и аккумуляции солнечной энергии, фотокатализа (процессов деградации органических соединений и самоочищающихся покрытий), фотоэлектрохромных и сенсорных устройств [1–3] до использования в составе строительных материалов [4]. Предметом повышенного интереса являются фотокаталитические свойства TiO_2 , позволяющие повысить эффективность технологических процессов очистки воды и воздуха от токсичных органических примесей, осуществить синтез водорода с помощью фотоллиза воды, а также фотокаталитическое восстановление CO_2 до CH_4 и его гомологов [5–8].

Многообразие областей применения диоксида титана как в виде индивидуального соединения, так и в составе покрытий различного функционального назначения на плоских, волокнистых, дисперсных и пористых матрицах в значительной степени обусловлено особенностями его физико-химических свойств. Диоксид титана существует в виде нескольких модификаций. В природе

встречаются кристаллы с тетрагональной (анатаз, рутил) и ромбической сингонией (брукит). При нагревании и анатаз, и брукит необратимо превращаются в рутил (температуры перехода соответственно 400–1000°C и около 750°C) [9]. В зависимости от функционального назначения изменяются режимы подготовки титаноксидных материалов, а также их фазовый состав [10–14]. Например, в фотостимулированных каталитических и фотоэлектрических реакциях наибольшую активность проявляет диоксид титан, находящийся в анатазной модификации. В то же время, в ряде работ отмечается повышенная фотокаталитическая активность материала, в котором присутствуют одновременно три фазы диоксида титана: аморфная, анатазная и рутильная [15, 16]. Объяснение этому эффекту дается на основании увеличения величины потенциала пространственного заряда, который создается при контакте двух фаз, и благодаря присутствию локализованных электронных состояний аморфной фазы.

Методом высокотемпературного газофазного окисления паров тетрахлорида титана фирма Evonik Degussa GmbH (ранее Degussa GmbH) производит промышленный фотокаталитически

активный диоксид титана марки P25 [17, 18]. Выпускаемый продукт представляет собой смесь анатаза и рутила (содержание последнего может достигать 40 мас. %), содержит примесь хлора до 0.6 мас. % и характеризуется удельной поверхностью около 50 м²/г. Как известно, эффективность каталитической реакции при использовании гетерогенных катализаторов в значительной степени зависит от функционального состава и строения поверхности [19]. Результаты рентгенофазового анализа дают интегральную информацию о фазовом составе продукта в целом. Однако в процессе термической обработки, а также в многофазных титаноксидных системах структурные изменения происходят не только в объеме, но и в поверхностном слое. Выявление взаимосвязи фазового состава по данным РФА на разных стадиях термообработки диоксида титана и состояния атомов в поверхностном слое материала представляет не только фундаментальный научный интерес, но позволит также более тонко регулировать функциональные характеристики целевого продукта.

Одним из наиболее информативных методов оценки координационного состояния атомов в поверхностном слое является электронная спектроскопия диффузного отражения (ЭСДО) [20–22]. В работах [23, 24] с применением ЭСДО было показано, что при наращивании титаноксидного слоя на поверхности пористых носителей (кремнезем, оксид алюминия) координационное состояние титана по мере удаления от поверхности матрицы изменяется, приближаясь к характеристикам объемной фазы.

Целью настоящей работы является выявление закономерностей в изменении состояния поверхности диоксида титана в зависимости от состава объемной фазы при различных режимах термообработки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали промышленный образец диоксида титана марки P25 Degussa (Evonik Degussa GmbH, Германия), а также полученный контролируемым гидролизом TiCl₄ с последующей сушкой и термообработкой при 200°C диоксид титана анатазной модификации, обозначенный как АК-1 ($S_{уд} = 133 \text{ м}^2/\text{г}$).

Для определения фазового состава и морфологии образцов диоксида титана, термообработанных в течение четырех часов (до завершения фазового перехода) в воздушной среде при температурах 200–900°C, использовали методы, позволяющие определять различные структурно-размерные характеристики наночастиц: рентгенофазовый анализ (РФА), электронную спектро-

скопию диффузного отражения (ЭСДО) и атомно-силовую микроскопию (АСМ).

Рентгенофазовый анализ осуществляли на дифрактометре ДНР-401 “Дифрей” (АО “Научные приборы”, Россия) с использованием CuK_α-излучения ($\lambda_{\text{CuK}\alpha\text{-средн}} = 0.154118 \text{ нм}$) в диапазоне углов 20–65° (2θ). Спектры диффузного отражения были получены на спектрофотометре Specord M40 (Carl Zeiss, Jena, Германия) с интегрирующей сферой по дифференциальной методике [25] относительно оптического эталона MgO в диапазоне 40 000–20 000 см⁻¹ (250–500 нм). Исследования методом атомно-силовой микроскопии проводили на зондовом микроскопе Solver P47 Pro (НТ-МДТ, Россия) в полуконтактном режиме (tapping mode) с использованием кремниевых кантилверов NSG-01S (НИИФП, Россия) с радиусом острия зонда 10 нм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Фирма-изготовитель (Evonik Degussa GmbH) диоксида титана марки P25 Degussa гарантирует только химическую чистоту продукта (≥99.5% TiO₂) и его удельную поверхность (50 ± 15 м²/г) [17]. Определяемый с помощью РФА фазовый состав материала, представленный в различных публикациях, существенно расходится: соотношение анатаз/рутил в различных партиях продукта изменяется в пределах от 90 : 10 [26, 27] до 60 : 40 мас. % [28]. При этом в случае анализа большой партии диоксида титана наблюдается непостоянство его фазового состава [29]. Размеры наночастиц анатаза и рутила, составляющих P25 Degussa, оцениваются в пределах 10–50 нм [30, 31], причем средний размер частиц анатаза (20–30 нм) [30, 32–46] в исходном материале меньше, чем у рутила (30–50 нм) [36, 38–40, 42, 44, 45].

В последнее десятилетие, в связи с развитием методик количественного рентгенофазового анализа, исследователи обнаруживают в составе P25 Degussa аморфный TiO₂, количество которого может достигать 7–13 мас. % [15, 16, 29, 47]. Однако результаты, полученные с использованием просвечивающей электронной микроскопии, свидетельствуют о том, что наночастицы анатаза и рутила в составе P25 Degussa хорошо окристаллизованы [30, 31, 33, 44–46, 48]. Указанные данные противоречат результатам РФА, хотя наличие муара на изображениях частиц рутила может свидетельствовать о некоторой разупорядоченности его поверхностного монослоя [16, 49].

Оценивая причины высокой каталитической активности P25 Degussa многие авторы считают, что она обусловлена контактным взаимодействием наночастиц анатаза и рутила (имеющих ширину запрещенной зоны 3.3–3.4 [50, 51] и 3.0–3.1 эВ [52, 53] соответственно)¹. В то же время, меха-

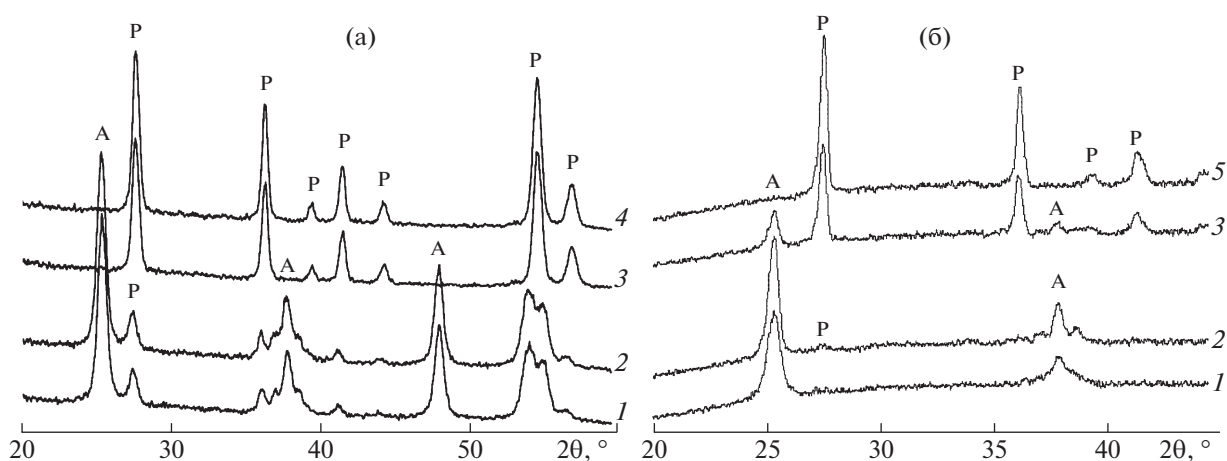


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов диоксидов титана P25 Degussa (а) и АК-1 (б); T_O : 200 (1), 700 (2), 800 (3), 850 (4) и 900°C (5).

низ образования такого контакта все еще обсуждается. Представляется возможным три варианта формирования контактных структур [16]:

- механический контакт между самостоятельно существующими частицами анатаза и рутила;
- частицы анатаза частично покрыты островками рутильной фазы;
- образование частиц-кентавров с общей гранью (аналогичных наблюдавшимся для ZrO_2 в [56]).

С учетом изложенного, рассмотрены изменения в соотношении разных фаз диоксида титана в составе P25 Degussa и АК-1 при термообработке в диапазоне температур (T_O) 200–900°C. Анализ дифрактограмм (рис. 1) показал, что аморфный диоксид титана в образцах отсутствует, а соотношение рутильной и анатазной компонентой зависит от температуры обработки. В продукте P25 Degussa двухфазная система наблюдается вплоть до 700°C, при этом по мере повышения T_O наблюдается увеличение содержания рутила в составе диоксида титана от 27% при 200°C до 32% при 700°C (табл. 1). При более высоких температурах (700–800°C) протекает фазовый переход и при 800°C на дифрактограмме P25 Degussa наблюдаются только рефлексы рутила. Аналогичные результаты (фазовый переход анатаз/рутил в области 700–800°C) наблюдали и в работах [12, 30, 45].

Оценка размера кристаллитов диоксида титана в P25 Degussa, проведенная с использованием атомно-силовой микроскопии, показала (рис. 2а), что исходный образец состоит из наноразмерных частиц (20–25 нм), объединенных в проч-

ные агломераты размером ~200 нм (что хорошо соотносится с данными работы [12] – 150 ± 50 нм). Повышение T_O до 700°C приводит (рис. 2б) к увеличению размеров кристаллитов до 40–45 нм и агломерата из них до ~400 нм. А в результате фазового перехода и рекристаллизации анатаза в рутил при 850°C на поверхности P25 Degussa наблюдаются частицы TiO_2 размером 200–300 нм (рис. 2в).

Сопоставляя размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) анатаза ($D_A = 23$ –24 нм) и рутила ($D_P = \sim 26$ нм) (табл. 1), определяемые из дифрактограмм, и размеры кристаллитов (20–25 нм) можно полагать, что наноразмерные частицы, составляющие P25 Degussa, являются монокристаллическими. Поэтому наблюдаемое для P25 Degussa при 200–600°C, соотношение $D_A < D_P$ ставит под сомнение возможность существования островков рутила такого размера на поверхности наночастиц анатаза.

В случае существования в составе P25 Degussa частиц-кентавров (хотя наличие каким-либо образом сросшихся частиц анатаза и рутила данны-

Таблица 1. Результаты РФА образцов диоксида титана P25 Degussa и АК-1

$T, ^\circ\text{C}$	P25 Degussa			АК-1		
	D_A , нм	D_P , нм	X_A/X_P , %	D_A , нм	D_P , нм	X_A/X_P , %
200	23.5	25.8	73/27	16.3	–	100/0
600	23.4	26.0	72/28	20.4	–	100/0
700	23.8	26.2	68/32	20.9	13.6	92/8
800	–	29.8	0/100	20.4	27.1	23/77
850/900	–	31.1	0/100	–	40.7	0/100

¹ Следует отметить, что высокая каталитическая активность полифазных диоксидов титана не связана исключительно с образованием контактной пары анатаз/рутил. Материалы, где наблюдается контакт анатаза с кристаллитами брукита, обладают даже более высокой активностью в реакциях окисления [42, 54, 55], чем P25 Degussa.

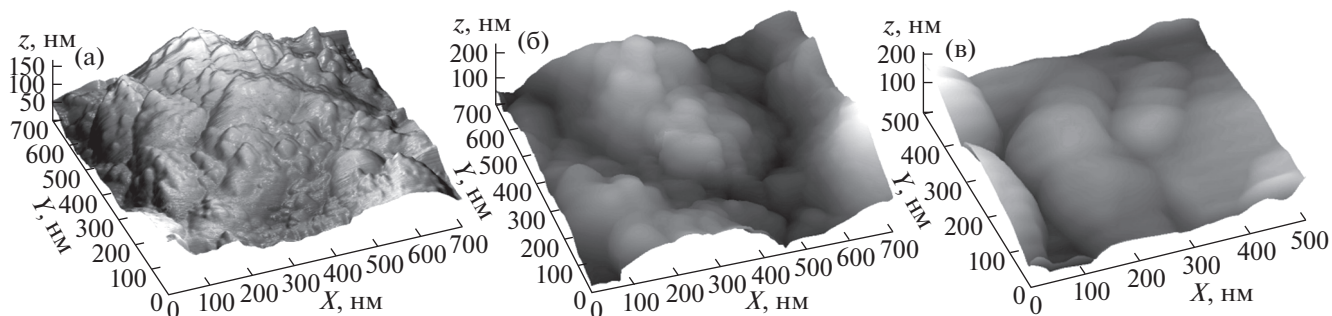


Рис. 2. Морфология поверхности диоксида титана P25 Degussa, после термообработки при 200 (а), 700 (б) и 850°C (в).

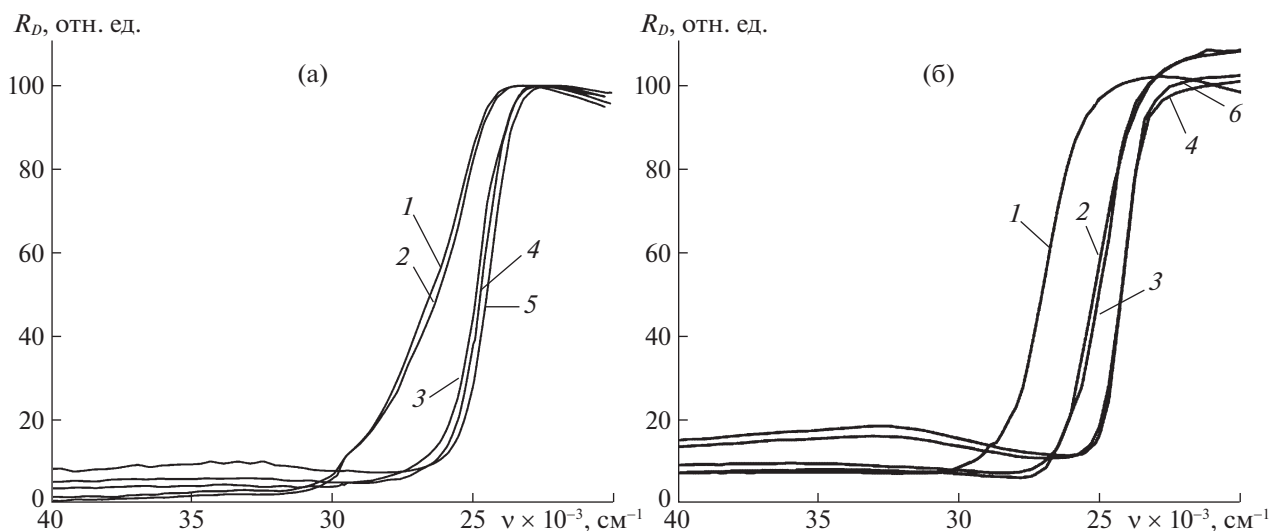


Рис. 3. Спектры ЭСДО образцов диоксидов титана P25 Degussa (а) и АК-1 (б); T_0 : 200 (1), 600 (2), 700 (3), 800 (4), 850 (5) и 900°C (6).

ми ПЭМ не подтверждается [16, 33, 44]), последние должны содержать в своем составе как минимум две ОКР, и их размер должен минимум вдвое превышать размеры отдельных наночастиц. Экспериментально определенные из данных АСМ размеры кристаллитов (округлые частицы $\varnothing 20\text{--}25$ нм) свидетельствуют о малой вероятности образования таких структур.

В образцах диоксида титана АК-1 по мере увеличения температуры термообработки вплоть до 600°C присутствует только анатазная модификация TiO_2 . При этом в ходе термообработки наблюдается некоторый рост интенсивности пиков на дифрактограмме и размеров кристаллитов (см. табл. 1), вызванный, по-видимому, кристаллизацией аморфной составляющей TiO_2 . При $T_0 = 700^\circ\text{C}$ на дифрактограмме АК-1 начинают проявляться пики, соответствующие наличию рутильной фазы, и после термообработки при 900°C материал приобретает кристаллическую структуру рутила. Размер ОКР в результате фазо-

вого перехода резко возрастает, достигая 40.7 нм, что обусловлено особенностями механизма рекристаллизации в составе агломератов анатазных наночастиц [57].

Согласно данным ЭСДО (рис. 3), в обоих образцах по мере повышения T_0 наблюдается батохромный сдвиг края фундаментальной полосы поглощения. Однако, если для P25 Degussa изменение отражательной способности материала наблюдается только после $T_0 = 700^\circ\text{C}$, то для АК-1 батохромный сдвиг края полосы поглощения отмечается уже при 600°C, а при $T_0 \geq 800^\circ\text{C}$ происходит еще один аналогичный сдвиг в длинноволновую область.

Необходимо отметить, что результаты спектральных исследований P25 Degussa приведены во многих работах. С применением методов ЭПР [58] и ИК-спектроскопии [31] установлено наличие на поверхности двухфазных систем ионов Ti^{4+} в различных координационных состояниях (отвечающих анатазным и рутильным полиэд-

рам). При этом оценку координационного состояния титана в поверхностных слоях проводили с использованием спектров, преобразованных в соответствии с представлением Гуревича–Кубелки–Мунка (ГКМ), либо в виде графиков Тауца (J. Таус). Однако, как было показано ранее [59, 60], оба метода не позволяют корректно осуществлять не только количественную, но даже качественную характеристику многокомпонентных материалов. Так, использование представления ГКМ для оценки ширины запрещенной зоны (E_g) P25 Degussa, при наличии в составе материала двух фаз с собственными E_g , позволяет определить ширину запрещенной зоны только одного компонента, причем с очень широким разбросом значений: 3.7 [39], 3.5 [35], 3.42 [43], 3.26 [61], 3.22 [62], 3.15 [63], 3.10 [64] и даже 3.06 эВ [55]. Аналогично, при использовании представления Тауца для непрямых разрешенных переходов $(\alpha/h\nu)^{1/2} - h\nu$, где α – коэффициент абсорбции излучения образцом, удастся определить характеристики только одного компонента многофазного материала (3.19 [65], 3.12 эВ [42]).

Нами было предложено рассматривать край фундаментальной полосы поглощения в спектрах ЭСДО как вероятность нахождения электрона с энергией E_i вблизи точки квантового перехода (E_0) [59, 60]. В этом случае вероятность перехода описывается распределением Ферми–Дирака для частиц с полуцелым спином:

$$n_i = n_0 / \left[1 + \exp\left(\frac{E_i - E_0}{kT}\right) \right], \quad (1)$$

где n_i – количество носителей, преодолевших запрещенную зону; n_0 – количество подвижных носителей в области поглощения излучения; k – постоянная Больцмана; T – температура, К.

В случае присутствия на поверхности нескольких (j) типов структур с различным координационным окружением атома титана, каждый из переходов может быть описан распределением Ферми–Дирака в виде:

$$I_{ji} = I_{0j} / \left[1 + \exp\left(\frac{E_i - E_{0j}}{\beta_j}\right) \right], \quad (2)$$

где I_{0j} – интенсивность перехода для j -го типа поверхностных структур; I_{ji} – вклад j -го типа структур в i -й точке спектра; E_{0j} – энергия квантового перехода для j -го типа поверхностных структур; β_j – коэффициент, характеризующий размытие полосы перехода.

Тогда длинноволновый край полосы поглощения в спектрах ЭСДО можно представить в виде:

$$I_i = \sum_j I_{ji} = \sum_j I_{0j} / \left[1 + \exp\left(\frac{E_i - E_{0j}}{\beta_j}\right) \right], \quad (3)$$

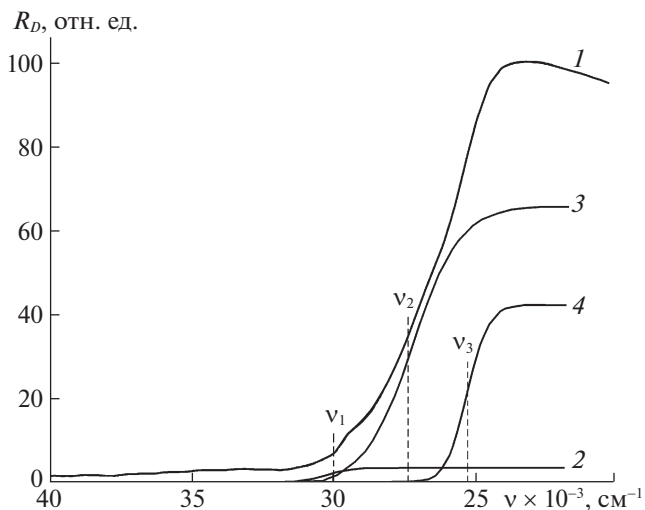


Рис. 4. Пример разделения спектра ЭСДО образца P25 Degussa ($T_0 = 200^\circ\text{C}$) (1) на компоненты, описываемые распределением Ферми–Дирака (2–4).

а путем математической обработки области длинноволнового края полосы поглощения (от минимального до максимального значений R_D) возможно разделение перекрывающихся спектральных переходов (пример представлен на рис. 4), результаты которого приведены в табл. 2.

При рассмотрении представленных результатов следует учитывать, что если ν или E_0 носят фундаментальный характер и характеризуют конфигурационное состояние атома титана, то получаемые в результате математической обработки абсолютные значения интенсивности полос (I_0) зависят от используемого образца сравнения, в связи с чем характеристичными являются только относительные величины интенсивностей ($I_j = I_{0j} / \sum_j I_{0j}$).

В результате математической обработки длинноволнового края поглощения в спектрах ЭСДО (рис. 3) установлено наличие полос поглощения, характеризующих присутствие на поверхности образца ионов титана в тетраэдрической ($E_0 = 3.6$ – 3.7 эВ [66]), анатазоподобной (искаженной октаэдрической, $E_0 = 3.3$ – 3.4 эВ) и рутилоподобной (также октаэдрической, но с меньшими искажениями, $E_0 = 3.0$ – 3.1 эВ) координации, соотношения между интенсивностями которых определяются условиями термообработки.

Аналогичные подходы реализованы при анализе изменений в спектрах ЭСДО диоксида титана АК-1. После прогрева образца при 200°C наблюдаются полосы, свидетельствующие о наличии не только анатазоподобной ($E_0 = 3.34$ эВ), но и частично тетраэдрической координации атомов титана с $E_0 = 3.68$ эВ, которую относят к

Таблица 2. Результаты разделения спектров ЭСДО диоксидов титана P25 Degussa и АК-1 после термообработки

$T, ^\circ\text{C}$	Полоса I			Полоса II			Полоса III			Полоса IV		
	ν, cm^{-1}	$E_0, \text{эВ}$	$I, \%$	ν, cm^{-1}	$E_0, \text{эВ}$	$I, \%$	ν, cm^{-1}	$E_0, \text{эВ}$	$I, \%$	ν, cm^{-1}	$E_0, \text{эВ}$	$I, \%$
P25												
200	30000	3.72	3.2	27340	3.39	58.9	25310	3.14	37.9			
300	30060	3.73	3.1	27420	3.40	56.8	25350	3.14	40.1			
350	29910	3.71	3.1	27100	3.36	56.9	25100	3.11	40.0			
400	29720	3.68	2.5	27410	3.40	52.8	25180	3.12	44.7			
450				27290	3.38	54.6	25140	3.12	45.4			
500				27520	3.41	58.1	25310	3.14	41.9			
600				27460	3.41	54.5	25310	3.14	45.5			
700				26880	3.33	10.7				24790	3.07	89.3
800							25840	3.20	16.3	24590	3.05	83.7
850							25050	3.11	27.5	24290	3.01	72.5
АК-1												
200	29680	3.68	7.2	26950	3.34	92.8						
300				26940	3.34	100						
500				26940	3.34	100						
600							24920	3.09	91.3	24200	3.00	8.7
700							24860	3.08	60.5	24200	3.00	39.5
800										24120	2.99	100
900										24140	2.99	100

аморфному состоянию TiO_2 . Квантово-химические расчеты зонной структуры аморфной формы TiO_2 , выполненные на основе теории функционала плотности [67], показали, что электронная энергетическая щель квазичастиц аморфного TiO_2 составляет 3.7 эВ (оптическая – 3.5 эВ).

Необходимо отметить, что представления о строении аморфной составляющей TiO_2 для объема материала и его поверхностного слоя существенно разнятся. Так, рентгеноаморфную фазу TiO_2 различные авторы представляют в виде:

- наноразмерных цепочек из краевых и связанных вершинами $[\text{TiO}_6]$ -полиэдров с координацией титана, аналогичной его состоянию в структуре брукита [68, 69];

- наноразмерных (2 нм) частиц с анатазоподобным ядром (включающим две элементарные кристаллические ячейки анатаза) и сильно искаженной титаноксидной оболочкой [70];

- в квантово-химических расчетах используют полиэдры $[\text{TiO}_x]$ ($x = 4-8$), содержащие неправильные многогранники, варьируя среднее KЧ_{Ti} в пределах 5–6 [67, 71].

В то же время говорить об аморфном состоянии вещества на поверхности частиц некорректно, – речь об изменении координационного состояния (определяемого ЭСДО) может идти только

для тонкого (не более 5 нм [72]) слоя полиэдров, контактирующего с окружающей средой.

Термообработка при 300–500°C сопровождается исчезновением полосы перехода, отвечающего $\text{KЧ}_{\text{Ti}} = 4$, что вызвано, по-видимому, кристаллизацией аморфного TiO_2 и сопровождается, по данным РФА, увеличением интенсивности рефлексов и размеров ОКР в анатазе. Дальнейшее повышение T_0 до 600°C приводит к изменению строения поверхностного титан-кислородного полиэдра, который приобретает рутилоподобную структуру с различной степенью искаженности октаэдра.

Спектр двухфазного P25 Degussa имеет более сложный характер. Вплоть до $T_0 = 600^\circ\text{C}$ на его поверхности наблюдается наличие двух координационных состояний атомов титана: анатазового ($E_0 = 3.4$ эВ) и рутилоподобного ($E_0 = 3.14$ эВ), причем по мере повышения T_0 интенсивность полос поглощения второго увеличивается от 38 до 45%. При этом вплоть до $T_0 = 400^\circ\text{C}$ в спектре присутствует переход с $E_0 = 3.7$ эВ, соответствующий наличию титана в тетраэдрической координации, исчезающий после термообработки при 450°C. В том же температурном интервале (420°C) наблюдали исчезновение аморфной фазы и в работе [16]. Поскольку интенсивность полосы с

$E_0 = 3.7$ эВ невелика (~3%), кристаллизация аморфной составляющей приводит к изменениям размеров ОКР в пределах погрешности определения.

В случае термообработки при 700°C наблюдается батохромный сдвиг обеих полос (до $E_0 = 3.33$ и 3.07 эВ), свидетельствующий об уменьшении искаженности анатазо- и рутилоподобных поверхностных полиэдров. При более высокой температуре анатазоподобная координация исчезает, и на поверхности материала присутствуют только рутилоподобные полиэдры разной симметрии. Наблюдаемая при этом разница в положении полосы перехода объясняется изменением межатомных расстояний в кристаллической решетке рутила, формирующегося в результате рекристаллизации анатазных наночастиц (рис. 5). И, если при $T_0 = 700^\circ\text{C}$ этот процесс затрагивал только приповерхностный слой наночастиц TiO_2 , то при $800\text{--}850^\circ\text{C}$ — определяется уже методом РФА, то есть изменения охватывают весь объем частицы.

Оценим реальное соотношение между доступной для протекания каталитических реакций поверхностью наночастиц анатаза и рутила.

Поскольку высокие каталитические свойства P25 Degussa обусловлены контактным взаимодействием двух кристаллических фаз [48, 73], определим количество контактов между составляющими диоксид титана наночастицами. Для упрощения, будем считать все наночастицы сферическими и монодисперсными, а плотность диоксида титана (ρ) — соразмерной его фазовому составу (плотность рутила — 4235 кг/м^3 , анатаза — 4050 кг/м^3 [74]). В соответствии с методикой расчета [75] объем 1 г вещества (W) составляет:

$$W = 1/\rho + V_{\Pi}, \quad (4)$$

где V_{Π} — объем между частицами в агломерате, а его пористость (E):

$$E = V_{\Pi}/W. \quad (5)$$

Среднее число контактов наночастиц между собой (f) определяется как:

$$f = -5.25 \ln E + 2, \quad (6)$$

а средний диаметр наночастицы (d) в предположении структуры из касающихся шаров:

$$d = \frac{6}{\rho S_{\text{уд}}}. \quad (7)$$

Расчеты, проведенные на основании экспериментально определенных параметров P25 Degussa ($S_{\text{уд}} = 51.7 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\Pi} = 0.10 \text{ см}^3/\text{г}$), свидетельствуют о многоточечном ($f = 8.5$) контакте отдельной частицы TiO_2 с соседними. Средний размер наночастиц (28.3 нм) достаточно близок к экспериментально определенным из данных АСМ размерам кристаллитов ($20\text{--}25 \text{ нм}$), и сопоставим с разме-

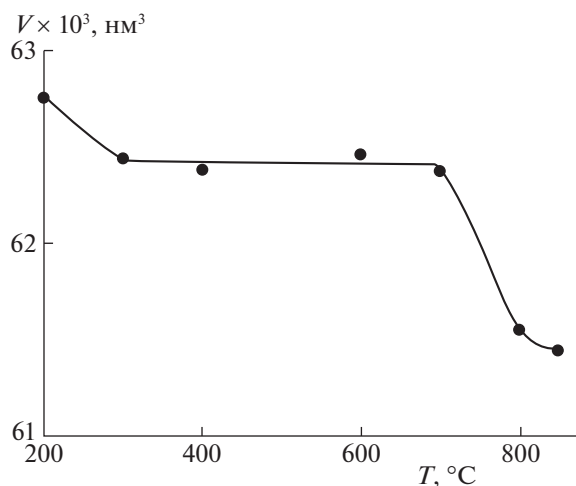


Рис. 5. Изменение объема элементарной ячейки рутила в P25 Degussa в ходе термообработки.

рами ОКР анатаза ($23\text{--}24 \text{ нм}$) и рутила (~ 26 нм), определяемыми из дифрактограмм.

Далее, учитывая, что наночастицы анатаза и рутила, составляющие P25 Degussa, хорошо окристаллизованы [16, 30, 31, 33, 44, 49] и аморфная фаза TiO_2 в его составе отсутствует, будем считать, что размеры ОКР и кристаллов соответствующих фаз совпадают.

Оценим размеры поверхности наночастиц, свободной от контактов с соседними кристаллитами (S_i)

$$S_i = n_{0i}(\pi d_i^2 - \pi f d_i h), \quad (8)$$

где n_{0i} — количество наночастиц соответствующей фазы в 1 г материала; h — размер (“кинетический диаметр” [76]) молекулы адсорбата, использованного при определении $S_{\text{уд}}$ (для $\text{Ag} - 0.34 \text{ нм}$ [76]).

Количество наночастиц в составе материала может быть найдено исходя из доли соответствующей кристаллической фазы в составе P25 Degussa:

$$m_i = n_{0i} \rho_i V_i = \frac{\pi}{6} n_{0i} \rho_i d_i^3, \quad (9)$$

где ρ_i — плотность соответствующей кристаллической фазы TiO_2 , V_i — объем отдельной наночастицы соответствующей кристаллической фазы.

Тогда

$$S_i = \frac{6m_i d_i - fh}{\rho_i d_i^2}. \quad (10)$$

В случае диффузного отражения интенсивность полосы поглощения должна быть пропорциональна свободной площади наночастиц ($I_i = K_i S_i$, где K_i — вероятность поглощения фотона атомом титана в соответствующем координа-

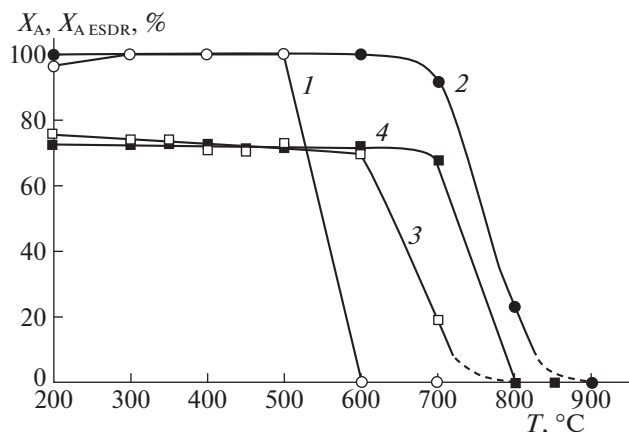


Рис. 6. Содержание анатаза в диоксидах титана АК-1 (1, 2) и P25 Degussa (3, 4) после термообработки: по данным ЭСДО (1, 3) и РФА (2, 4).

ционном окружении). Соотношение интенсивностей спектральных полос анатаза и рутила в спектрах ЭСДО можно выразить как:

$$\frac{I_A}{I_P} = \frac{K_A m_A \rho_P}{K_P m_P \rho_A} \left(\frac{d_P}{d_A} \right)^2 \frac{d_A - fh}{d_P - fh}. \quad (11)$$

Определяемое из спектра ЭСДО P25 Degussa соотношение ($K_A/K_P = 0.507$) позволяет оценить доступную долю поверхности компонентов диоксида титана по формуле:

$$X_{P\ ESDR} = 1 - \left(1 + 0.507 \frac{I_P}{I_A} \right)^{-1}, \quad (12)$$

аналогичной соотношению Спарра и Мейерса [77] для дифракционных исследований.

Результаты оценки доли анатазоподобных структур на поверхности P25 Degussa, пересчитанные в соответствии с выражением (12) с уче-

том наличия тетраэдрически координированного титана, представлены на рис. 6.

Рассмотрим протекание структурно-фазовых превращений в P25 Degussa и АК-1 в ходе термообработки.

В однофазной системе АК-1 координационное состояние титана на поверхности частиц вплоть до 500°C соответствует фазовому состоянию материала (см. рис. 6, кривые 1, 2), однако уже после термообработки при 600°C координационное состояние металла на поверхности его диоксида изменяется на рутилоподобное, а РФА в этих условиях не фиксирует образования фазы рутила. Таким образом, кристаллическая структура и физико-химические свойства анатаза после $T_0 = 600^\circ\text{C}$ остаются неизменными, но в тех процессах, где задействован тонкий приповерхностный слой материала, например, катализ или пигментные характеристики, АК-1 должен обладать свойствами рутила (рис. 7 а). Известно, что TiO_2 в анатазной модификации является активным катализатором дегидратации, а в рутильной — дегидрирования [78].

Фазовый переход анатаз/рутил в объеме образца АК-1 начинается только при $T_0 = 700^\circ\text{C}$ (см. табл. 1). В результате опережающего фазового превращения анатаза в рутил в поверхностном слое, по сравнению с объемом, в центре частицы может оставаться анатазный ядро, не влияющий на координационное состояние титана на поверхности частицы. Полная рекристаллизация диоксида титана АК-1 в рутильную фазу наблюдается после $T_0 \geq 850^\circ\text{C}$.

Рассмотрим те же процессы в P25 Degussa. Несмотря на неизменное, согласно данным РФА, количество рутильной фазы в составе материала, спектроскопия ЭСДО фиксирует повышение доли поверхности материала, занятой рутилоподобными структурами с 24% (при 200°C) до 30% (при

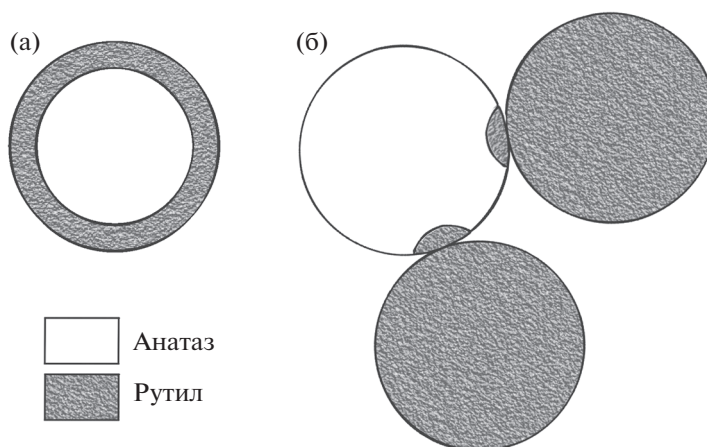


Рис. 7. Формирование зародыша рутильной фазы на поверхности АК-1 (а) и анатазных частиц P25 Degussa (б).

600°C). То есть, на поверхности частиц анатаза в результате контакта с частицами рутила возникают участки с рутилоподобным координационным состоянием. При этом стабилизация, по сравнению с АК-1, анатазоподобной координации на поверхности наночастиц анатаза в составе P25 Degussa при 600°C вызвана, по-видимому, существованием последних в виде хорошо ограниченных кристаллов [16, 31, 30, 44]. При повышении T_0 до 700°C доля поверхности P25, имеющей анатазоподобную координацию, падает до 20%.

В интервале T_0 от 600 до 700°C на поверхности анатазных частиц присутствуют одновременно два координационных состояния (где в случае линейной аппроксимации доли поверхности анатазных частиц, имеющей анатазоподобную координацию, при 625 и 650°C соотношение анатаз/рутил составляет 75 : 25 и 59 : 41 соответственно), что в совокупности с 24% общей поверхности P25 Degussa, приходящейся на частицы рутила, дает соотношение площадей анатаз/рутил близкое к 1 : 1 (точнее 57 : 43 и 45 : 55 при 625 и 650°C соответственно). Именно в этих условиях исследователи фиксируют максимальную активность P25 Degussa в различных фотокаталитических реакциях [12, 30, 79], после чего активность катализатора резко падает. Замена кристаллических наночастиц анатаза на частицы такого же размера, но сферических (не имеющих кристаллической огранки), приводит к падению каталитической активности системы [80].

Полный фазовый переход анатаза в рутил для P25 Degussa наблюдается уже при 800°C, что на ~50°C ниже, чем для чисто анатазного диоксида титана АК-1. Такая разница в температурных условиях фазовых преобразований может быть обусловлена различиями в механизме протекающих реакций, вызванных разным строением зародыша рутильной фазы: для АК-1 зародышем является вся поверхность частицы и фазовые превращения должны протекать от поверхности вглубь наночастицы анатаза, в то время как на поверхности анатазных частиц P25 Degussa формируются отдельные зародыши рутильной фазы (рис. 7 б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенных исследований показано:

1. Разделение спектров диффузного отражения на составляющие, описываемые распределением Ферми–Дирака, позволяет определять координационное состояние атомов в составе поверхностных полиэдров материалов, в том числе полифазных и аморфных.

2. Изменения структурных характеристик и фазового состава, наблюдаемые для P25 Degussa, корректно описываются в предположении меха-

нического контакта между самостоятельно существующими наночастицами анатазной и рутильной модификации TiO_2 .

3. Существование на поверхности диоксида титана тетраэдрических структур $[\text{TiO}_4]$, характерных для аморфного состояния TiO_2 , возможно вплоть до 400°C.

4. Фазовому переходу анатаз/рутил предшествует изменение координационного состояния поверхностных полиэдров анатазных частиц. При этом от формы кристаллитов (хорошо окристаллизованный анатаз либо сферические наночастицы без выраженных плоскостей огранки кристалла) и наличия контактов с частицами рутильной фазы зависят температура начала, скорость и возможный механизм фазового перехода.

5. С учетом неэквивалентной вероятности поглощения излучения титаноксидными полиэдрами анатазо- и рутилоподобной конфигурации определено соотношение, позволяющее на основании спектральных данных ЭСДО оценивать долю поверхности, занятой соответствующим типом координационных структур.

Работа выполнена с использованием оборудования Первого всероссийского инженерингового центра технологии молекулярного наслаивания СПбГТИ(ТУ) (Соглашение Минобрнауки России № 075-15-2021-028).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Linsebigler A.L., Lu G., Yates J.T.* // Chem. Rev. 1995. V. 95. № 3. P. 735.
<https://doi.org/10.1021/cr00035a013>
2. *Fujishima A., Hashimoto K., Watanabe T.* *TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications.* Tokyo: VKC, Inc., 1999. 176 p.
3. *Gnaser H., Huber B., Ziegler C.* // Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology / Ed. by *H.S. Nalwa*. V. 6. Stevenson Ranch, CA: American Scientific Publishers, 2004. P. 505.
4. *Подольский Вл.П., Колесников К.Г.* // Научный журнал. Инженерные системы и сооружения. 2014. № 4-3 (17). С. 119.
5. *Bazzo A., Urakawa A.* // ChemSusChem. 2013. V. 6. № 11. P. 2095.
<https://doi.org/10.1002/cssc.201300307>
6. *Merajin M.T., Sharifnia S., Hosseini S.N. et al.* // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2013. V. 44. № 2. P. 239.
<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2012.11.007>
7. *Murakami N., Saruwatari D., Tsubota T. et al.* // Curr. Org. Chem. 2013. V. 17. № 21. P. 2449.
8. *Singhal N., Ali A., Kumar U. et al.* // Appl. Catal. A-Gen. 2016. V. 523. P. 107.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.05.027>
9. *Беленький Е.Ф., Рускин И.В.* Химия и технология пигментов. Л.: Химия, 1974. 656 с.

10. *Tanaka K., Capule M.F.V., Hisanaga T.* // Chem. Phys. Lett. 1991. V. 187. № 1–2. P. 73.
[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(91\)90486-s](https://doi.org/10.1016/0009-2614(91)90486-s)
11. *Watson S.S., Beydoun D., Scott J.A. et al.* // Chem. Eng. J. 2003. V. 95. № 1–3. P. 213.
[https://doi.org/10.1016/s1385-8947\(03\)00107-4](https://doi.org/10.1016/s1385-8947(03)00107-4)
12. *Krysa J., Keppert M., Jirkovský J. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2004. V. 86. № 2–3. P. 333.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.03.021>
13. *Dhanapandian S., Arunachalam A., Manoharan C.* // J. Sol-Gel Sci. Techn. 2016. V. 77. № 1. P. 119.
<https://doi.org/10.1007/s10971-015-3836-8>
14. *Bakri A.S., Sahdan M.Z., Adriyanto F. et al.* // AIP Conf. Proc. 2017. V. 1788. № 1. ArticleID 030030. 8 p.
<https://doi.org/10.1063/1.4968283>
15. *Lebedev V.A., Kozlov D.A., Kolesnik I.V. et al.* // Appl. Catal. B-Environ. 2016. V. 195. P. 39.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.010>
16. *Jiang X., Manawan M., Feng T. et al.* // Catal. Today. 2018. V. 300. P. 12.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.06.010>
17. Product information AEROXIDE® TiO₂ P 25. Evonik Resource Efficiency GmbH, Jul 2019. 2 p.
18. *Тарасов А.В.* Металлургия титана. М.: Академкнига, 2003. 325 с.
19. *Андрушкевич Т.В., Бухтияров В.И.* // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 2. С. 152.
<https://doi.org/10.1134/S0023158419020010>
20. *Delgass W.N., Haller G.L., Kellerman R. et al.* Spectroscopy in heterogeneous catalysis. Academic Press, Inc., 1979. 341 p.
21. Characterization of Solid Materials and Heterogeneous Catalysts: From Structure to Surface Reactivity / Ed. by M. Che, J.C. Vedrine. V. 1. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2012. 607 p.
22. *Thiede M., Melsheimer J.* // Rev. Sci. Instrum. 2002. V. 73. № 2. P. 394.
<https://doi.org/10.1063/1.1430730>
23. *Малков А.А., Соснов Е.А., Малыгин А.А.* // ЖПХ. 2010. Т. 83. № 9. С. 1409.
<https://doi.org/10.1134/S1070427210090016>
24. *Малков А.А., Кукушкина Ю.А., Соснов Е.А. и др.* // Неорганические материалы. 2020. Т. 56. № 12. С. 1303.
<https://doi.org/10.1134/S0020168520120122>
25. *Пак В.Н., Цветков В.К.* // Практикум по химии твердых веществ / Под ред. С.И. Кольцова, В.Г. Корсакова, В.М. Смирнова. Л.: Изд-во ЛГУ, 1985. С. 161.
26. *Cunningham J., Al-Sayyed G.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1990. V. 86. № 23. P. 3935.
<https://doi.org/10.1039/FT9908603935>
27. *Ambrus Z., Mogyorósi K., Szalai Á. et al.* // Appl. Catal. A-Gen. 2008. V. 340. № 2. P. 153.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.02.010>
28. *Contescu C., Popa V.T., Schwarz J.A.* // J. Colloid Interf. Sci. 1996. V. 180. № 1. P. 149.
<https://doi.org/10.1006/jcis.1996.0285>
29. *Ohtani B., Prieto-Mahaney O.O., Li D. et al.* // J. Photochem. Photobiol. A. 2010. V. 216. № 2–3. P. 179.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.07.024>
30. *Porter J.F., Li Y.-G., Chan C.K.* // J. Mater. Sci. 1999. V. 34. № 7. P. 1523.
<https://doi.org/10.1023/A:1004560129347>
31. *Deiana Ch., Fois E., Coluccia S. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. № 49. P. 21531.
<https://doi.org/10.1021/jp107671k>
32. *Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W. et al.* // Chem. Rev. 1995. V. 95. № 1. P. 69.
<https://doi.org/10.1021/cr00033a004>
33. *Datye A.K., Riegel G., Bolton J.R. et al.* // J. Solid State Chem. 1995. V. 115. № 1. P. 236.
<https://doi.org/10.1006/jssc.1995.1126>
34. *Xagas A.P., Androulaki E., Hiskia A. et al.* // Thin Solid Films. 1999. V. 357. № 2. P. 173.
[https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00561-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00561-1)
35. *Colón G., Hidalgo M.C., Navío J.A.* // J. Photochem. Photobiol. A. 2001. V. 138. № 1. P. 79.
[https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(00\)00372-5](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(00)00372-5)
36. *Mogyorosi K., Dekany I., Fendler J.H.* // Langmuir. 2003. V. 19. № 7. P. 2938.
<https://doi.org/10.1021/la025969a>
37. *Nagaveni K., Hegde M.S., Ravishankar N. et al.* // Langmuir. 2004. V. 20. № 7. P. 2900.
<https://doi.org/10.1021/la035777v>
38. *Bakardjieva S., Šubrt J., Štengl V. et al.* // Appl. Catal. B-Environ. 2005. V. 58. № 3–4. P. 193.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.06.019>
39. *Aguado J., van Grieken R., López-Muñoz M.-J. et al.* // Appl. Catal. A-Gen. 2006. V. 312. P. 202.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.07.003>
40. *Chiarello G.L., Selli E., Forni L.* // Appl. Catal. B-Environ. 2008. V. 84. № 1–2. P. 332.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.04.012>
41. *Ryu J., Choi W.* // Environ. Sci. Technol. 2008. V. 42. № 1. P. 294.
<https://doi.org/10.1021/es071470x>
42. *Tian G., Fu H., Jing L. et al.* // J. Hazard. Mater. 2009. V. 161. № 2–3. P. 1122.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.065>
43. *Jafry H.R., Liga M.V., Li Q. et al.* // Environ. Sci. Technol. 2011. V. 45. № 4. P. 1563.
<https://doi.org/10.1021/es102749e>
44. *Mino L., Spoto G., Bordiga S. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. № 32. P. 17008.
<https://doi.org/10.1021/jp303942h>
45. *Bessergenev V.G., Mateus M.C., Botelho do Rego A.M. et al.* // Appl. Catal. A-Gen. 2015. V. 500. P. 40.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.05.002>
46. *Han E., Vijayarangamuthu K., Youn J. et al.* // Catal. Today. 2018. V. 303. P. 305.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.08.057>
47. *Tobaldi D.M., Pullar R.C., Seabra M.P. et al.* // Mater. Lett. 2014. V. 122. P. 345.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.02.055>
48. *Ohno T., Sarukawa K., Tokieda K. et al.* // J. Catal. 2001. V. 203. № 1. P. 82.
<https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3316>
49. *Bickley R.I., Gonzalez-Carreño T., Lees J.S. et al.* // J. Solid State Chem. 1991. V. 92. № 1. P. 178.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(91\)90255-G](https://doi.org/10.1016/0022-4596(91)90255-G)

50. Luca V., Djajanti S., Howe R.F. // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. № 52. P. 10650.
<https://doi.org/10.1021/jp981644k>
51. Mardare D., Hones P. // Mater. Sci. Eng. B-Adv. 1999. V. 68. № 1. P. 42.
[https://doi.org/10.1016/s0921-5107\(99\)00335-9](https://doi.org/10.1016/s0921-5107(99)00335-9)
52. Bak T., Nowotny J., Rekas M. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2003. V. 64. № 7. P. 1043.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(02\)00479-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(02)00479-1)
53. Bak T., Burg T., Kang S.-J.L. et al. // Ibid. 2003. V. 64. № 7. P. 1089.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(03\)00005-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(03)00005-2)
54. Yu J.C., Yu J., Hoa W. et al. // Chem. Commun. 2001. № 19. P. 1942.
<https://doi.org/10.1039/b105471f>
55. Yu H., Yu J., Cheng B. // Chemosphere. 2007. V. 66. № 11. P. 2050.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.09.080>
56. Шевченко В.Я., Мадисон А.Е., Шудегов В.Е. // Физика и химия стекла. 2003. Т. 29. № 6. С. 799.
<https://doi.org/10.1023/b:gpac.0000007934.93203.f3>
57. Almjasheva O.V. // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2016. V. 7. № 6. P. 1031.
<https://doi.org/10.17586/2220805420167610311049>
58. Hurum D.C., Gray K.A., Rajh T. et al. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. № 2. P. 977.
<https://doi.org/10.1021/jp045395d>
59. Соснов Е.А., Малков А.А., Малыгин А.А. // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 4. С. 746.
<https://doi.org/10.1134/S0036024409040219>
60. Соснов Е.А., Васильева К.Л., Малков А.А. // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 6. С. 1141.
<https://doi.org/10.1134/S0036024410060245>
61. Augugliaro V., Kisch H., Loddo V. et al. // Appl. Catal. A-Gen. 2008. V. 349. № 1–2. P. 189.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.07.038>
62. Швадчина Ю.О., Черепивская М.К., Вакуленко В.Ф. и др. // Химия и технология воды. 2015. Т. 37. № 6. С. 515.
<https://doi.org/10.3103/S1063455X15060041>
63. Trejo-Tzab R., Alvarado-Gil J.J., Quintana P. // Top. Catal. 2011. V. 54. № 1–4. P. 250.
<https://doi.org/10.1007/s11244-011-9643-8>
64. Rengifo-Herrera J.A., Kiwi J., Pulgarin C. // J. Photochem. Photobio. A. 2009. V. 205. № 2–3. P. 109.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2009.04.015>
65. Wang Y., Zhang L., Deng K. et al. // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. № 6. P. 2709.
<https://doi.org/10.1021/jp066519k>
66. Пак В.Н., Вентов Н.Г. // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 10. С. 2535.
67. Landmann M., Köhler T., Köppen S. et al. // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. № 6. ArticleID 064201. 20 p.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.064201>
68. Petkov V., Holzhüter G., Tröge U. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 1998. V. 231. № 1–2. P. 17.
[https://doi.org/10.1016/s0022-3093\(98\)00418-9](https://doi.org/10.1016/s0022-3093(98)00418-9)
69. Van Hoang V. // Phys. Status Solidi B. 2007. V. 244. № 4. P. 1280.
<https://doi.org/10.1002/pssb.200642516>
70. Zhang H., Chen B., Banfield J.F. et al. // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. № 21. ArticleID 214106. 12 p.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.214106>
71. Kaur K., Prakash S., Goyal N. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 2011. V. 357. № 19–20. P. 3399.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.05.034>
72. Крылов О.В., Киселёв В.Ф. Адсорбция и катализ на переходных металлах и оксидах. М.: Химия, 1981. 288 с.
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-73887-6>
73. Sun B., Smirniotis P.G. // Catal. Today. 2003. V. 88. № 1–2. P. 49.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2003.08.006>
74. Титана оксиды // Химическая энциклопедия. В 5 т. / Гл. ред. Н.С. Зефиоров. Т. 4. М.: БРЭ, 1995. С. 593.
75. Кольцов С.И. // ЖПХ. 1970. Т. 43. № 9. С. 1956.
76. Breck D.W. Zeolite Molecular Sieves. New York: Wiley, 1974. 634 p.
77. Spurr R.A., Myers H. // Anal. Chem. 1957. V. 29. № 5. P. 760.
<https://doi.org/10.1021/ac60125a006>
78. Артемьев Ю.М., Рябчук В.К. Введение в гетерогенный фотокатализ. СПб.: Изд-во СПбУ, 1999. 304 с.
79. Hantusch M., Bessergenev V., Mateus M.C. et al. // Catal. Today. 2018. V. 307. P. 111.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.11.005>
80. Balázs N., Mogyorósi K., Srankó D.F. et al. // Appl. Catal. B-Environ. 2008. V. 84. № 3–4. P. 356.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.04.018>